

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/083174 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D21H 17/17**,  
21/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002051

(22) Internationales Anmeldedatum:  
26. Februar 2005 (26.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 010 447.6 1. März 2004 (01.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BONN, Johann**  
[DE/DE]; Haardtstr.12, 67258 Hessheim (DE). **ETTL,**  
**Roland** [DE/DE]; Berliner Str. 23, 68775 Ketsch (DE).  
**LORENZ, Klaus** [DE/DE]; Ludwig-Uhland-Str.16,  
67549 Worms (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF REACTIVE GLUING AGENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE  
USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSION VON REAKTIVLEIMUNGSMITTELN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTEL-  
LUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions of reactive gluing agents which contain polymers comprising cationic  
vinylamine unites in the form of a protective colloid, wherein said protective colloid contains at least 0.0001 % by weight of diketene  
with respect thereto.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinhei-  
ten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Dike-  
tenen enthält.



WO 2005/083174 A1

# Wässrige Dispersion von Reaktivleimungsmitteln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketen enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen, ihre Verwendung zur Leimung von Papier, Pappe und Karton, sowie ein Verfahren zur Leimung von Papier, Pappe und Karton.

10

Wässrige Alkyldiketendispersionen, die mit kationischer Stärke oder mit anionischen Emulgatoren stabilisiert sind, sind handelsübliche Masseleimungsmittel für Papier. Die volle Leimungswirkung der mit Alkyldiketendispersionen geleimten Papiere entwickelt sich erst bei der Lagerung der geleimten Papiere. Solche Papiere können daher nicht unmittelbar im Anschluss an die Papierherstellung weiterverarbeitet, z.B. mit Streichfarben veredelt, oder bedruckt werden. Sie müssen vielmehr mindestens 24 Stunden gelagert werden, bis sich eine ausreichende Leimungswirkung ausbildet. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass kationische Polymere die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung erhöhen.

15

20

Die üblichen, kationischen Polymere enthaltenden Leimungsmitteldispersionen erhöhen zwar die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung, sind jedoch häufig nicht über längere Zeit lagerstabil.

25

DE-A-3 316 179 beschreibt AKD-Dispersionen, die Ethylenimineinheiten enthaltende Polymere und ein wasserlösliches Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensationsprodukt enthalten. Letzteres erhöht zwar die Geschwindigkeit der Leimungsausbildung (sog. Promoter-Effekt), trägt jedoch nicht zur Stabilisierung der Dispersion bei.

30

Aus der US-A-3,223,544 sind ebenso wie aus der EP-A-0 353 212 Alkyldiketen (AKD)-Dispersionen mit kationischer Stärke als Schutzkolloid und einem anionischen Dispergiermittel als Stabilisator bekannt.

35

Aus der WO-A-96/26318 sind AKD-Dispersionen bekannt, die als Schutzkolloide entweder Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol oder Kondensationsprodukte auf Basis von Polyethylenimininen enthalten. Die Herstellung dieser AKD-Dispersionen ist durch die Copolymerisation bzw. Kondensation der Schutzkolloide sehr aufwendig.

40

Aus der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 237 911.4 ist die Verwendung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren als Promoter für die Masseleimung in stärkehaltigen AKD-Dispersionen bekannt.

- 5 Die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 237 912.2 offenbart ein Verfahren zur Masseleimung von Papier, in dem ein Reaktivleimungsmittel, ein Retentionsmittel und ein kationisches Polymer, das aus Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, Vinylguanadineinheiten enthaltenden Polymeren, Polyethylenimin, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und Polydiallyldimethylammoniumchloriden ausgewählt ist, zu der wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern zugesetzt werden. Dabei werden die kationischen Polymere getrennt von den Reaktivleimungsmitteln zugesetzt, oder die Komponenten werden gemeinsam dosiert, ohne dass jedoch zuvor eine Dispersion aus den Komponenten hergestellt wird.
- 10
- 15 Aus der WO-A-98/41565 sind AKD-Dispersionen bekannt, die als Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Aminogruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate, Polyamidoamine und mit Polyethylenimin gepfropfte Polymidoamine mit Diketenen im Gewichtsverhältnis von Polymer zu Diketen von 10 000 : 1 bis 1 : 3 enthalten. Die Herstellung des Schutzkolloids ist jedoch sehr aufwendig.
- 20

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln zur Verfügung zu stellen, die einfach herzustellen sind und die sowohl eine erhöhte Geschwindigkeit bei der Leimungsausbildung als auch eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen.

25

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, wobei das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketenen enthält. Als Diketene in diesem Sinne werden die im folgenden näher beschriebenen C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylketendimere verstanden.

30

Bevorzugt sind wässrige Dispersionen, deren Schutzkolloide im Wesentlichen frei von Diketenen sind, und besonders bevorzugt sind solche, deren Schutzkolloide gänzlich frei von Diketenen sind.

35

Weiterhin sind solche wässrigen Dispersionen bevorzugt, die allgemein weniger als 0,0001 Gew.-% an Reaktivleimungsmittel enthalten. Unter Reaktivleimungsmitteln werden neben den C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkylketendimere auch die im folgenden näher beschriebenen C<sub>5</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl- oder C<sub>5</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkenylbernsteinsäureanhydride, C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkyisocyanate, organische Isocyanate und/oder deren Mischungen verstanden.

40

Bevorzugt sind wässrige Dispersionen, deren Schutzkolloide im Wesentlichen frei von Reaktivleimungsmitteln sind, und besonders bevorzugt sind solche, deren Schutzkolloide gänzlich frei von Reaktivleimungsmitteln sind.

5

Weiterhin sind solche wässrigen Dispersionen bevorzugt, die weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion, an kationischer Stärke enthalten.

10 Besonders bevorzugt sind solche wässrigen Dispersionen, die im Wesentlichen frei von kationischer Stärke sind, und insbesondere bevorzugt sind solche, die gänzlich frei von kationischer Stärke sind.

Erfindungsgemäß wird mindestens ein Vinylamineinheiten enthaltendes Polymer als Schutzkolloid für das Reaktivleimungsmittel in den erfindungsgemäßen wässrigen Dis-  
15 persionen verwendet. Die Menge an kationischen Polymeren beträgt beispielsweise 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl. US-A-4,421,602,  
20 US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymeren sind z.B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropion-  
25 amid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Be-  
30 tracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinyl-ether wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und  
35 Ethylmethacrylat, Acrylamid und Methacrylamid sowie Acrylnitril und Methacrylnitril.

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen oder bzw. Polyalky-  
lenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacry-  
40 lat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalky-  
lenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10 000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispiels-

weise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazolin wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 95 bis 5 mol-%, vorzugsweise 90 bis 10 mol-% mindestens eines N-Vinylcarbonsäureamids und
- 5 bis 95 mol-%, vorzugsweise 10 bis 90 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form. Die Comonomeren sind vorzugsweise frei von Säuregruppen.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

- 5        -        N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, N-Vinylpyrrolidon oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylethern

10        und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 25 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 mol-% und insbesondere bevorzugt 70 bis 100 mol-% beträgt. Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten

15        Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Vinylamineinheiten der Polymerisate als Ammoniumsalz vor, während bei der Hydrolyse mit Basen die freie Aminogruppen entstehen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere können in Form der freien Basen, der Ammoniumsalze oder auch in quaternierter Form als Promotor eingesetzt werden.

20        In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der verwendeten Homo- und Copolymerisate 90 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise

25        Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die mittleren Molmassen  $M_w$  der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 500 bis 10 Millionen, vorzugsweise 750 bis 5 Millionen und besonders bevorzugt 1 000 bis 2 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-

30        Werten von 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 90 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25 °C, einen pH-Wert von 7 und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Besonders bevorzugt werden kationische Polymere

40        eingesetzt, die K-Werte von 85 bis 90 haben.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wässrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1 000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden.

Auch Derivate von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren können als kationische Polymere eingesetzt werden. So ist es beispielsweise möglich, aus den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren durch Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamatbildung, Acylierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung oder Michaeladdition der Aminogruppen des Polymeren eine Vielzahl von geeigneten Derivaten herzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei unvernetzte Polyvinylguanidine, die durch Reaktion von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, vorzugsweise Polyvinylaminen, mit Cyanamid ( $R^1R^2N-CN$ , wobei  $R^1, R^2 = H, C_1-$  bis  $C_4$ -Alkyl,  $C_3-$  bis  $C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, alkylsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeuten) zugänglich sind, vgl. US-A-6,087,448, Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 5, Zeile 14.

Zu den Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren gehören auch hydrolysierte Pfropfpolymerisate von beispielsweise N-Vinylformamid auf Polyalkylenglykolen, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformamiden, Polysacchariden wie Stärke, Oligosacchariden oder Monosacchariden. Die Pfropfpolymerisate sind dadurch erhältlich, dass man beispielsweise N-Vinylformamid in wässrigem Medium in Gegenwart mindestens einer der genannten Pfropfgrundlagen gegebenenfalls zusammen mit copolymerisierbaren anderen Monomeren radikalisch polymerisiert und die aufgepfropften Vinylformamideinheiten anschließend in bekannter Weise zu Vinylamineinheiten hydrolysiert.

Bevorzugt in Betracht kommende Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind Vinylamin-Homopolymere mit einem Hydrolysegrad von 1 bis 100 mol-%, bevorzugt 25 bis 100 mol-%, sowie zu 1 bis 100 mol-%, bevorzugt zu 25 bis 100 mol-% hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid jeweils mit K-Werten von 30 bis 150, insbesondere 60 bis 90.

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere werden in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen als Schutzkolloide für Reaktivleimungsmittel verwendet, um wässrige Leimungsmitteldispersionen zu erhalten, die sowohl eine erhöhte Geschwindigkeit der Leimungsausbildung als auch eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen.

Geeignete Reaktivleimungsmittel für die erfindungsgemäßen Dispersionen sind beispielsweise  $C_{12}-$  bis  $C_{22}$ -Alkylketendimere,  $C_5-$  bis  $C_{22}$ -Alkyl- oder  $C_5-$  bis  $C_{22}$ -Alkenyl-

bernsteinsäureanhydride,  $C_{12}$ - bis  $C_{36}$ -Alkylisocyanate und/oder organische Isocyanate wie Dodecylisocyanat, Octadecylisocyanat, Tetradecylisocyanat, Hexadecylisocyanat, Eicosylisocyanat und Decylisocyanat. Bevorzugt eingesetzte Masseleimungsmittel sind Alkylketendimere und langkettige Alkyl- bzw. Alkenylbernsteinsäureanhydride.

5

Beispiele für Alkylketendimere sind Tetradecyldiketen, Stearyldiketen, Lauryldiketen, Palmyldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen oder deren Gemische. Außerdem eignen sich Alkyldiketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen wie Stearylpalmyldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyleyldiketen oder Palmylbehenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmyldiketen, Behenyldiketen oder Mischungen aus Behenyldiketen und Stearyldiketen. Als Reaktivleimungsmittel geeignete substituierte Bernsteinsäureanhydride sind beispielsweise Decenylbernsteinsäureanhydrid, n-Octadecenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid.

10

15

Üblicherweise haben die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen einen Gehalt an Reaktivleimungsmitteln von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Beispielsweise haben die Dispersionen einen Gehalt von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, an  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Alkyldiketenen. Bei Verwendung von  $C_5$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl- oder  $C_5$ - bis  $C_{22}$ -Alkenylbernsteinsäureanhydriden beträgt deren Gehalt beispielsweise 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

20

Die als Leimungsmittel vorzugsweise in Betracht kommenden Alkyldiketene und langkettige Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydride sowie Verfahren zur Herstellung anionisch eingestellter wässriger Dispersionen von solchen Reaktivleimungsmitteln sind aus der WO-A-00/23651 bekannt, vgl. Seiten 2 bis 12. Zur Herstellung von Leimungsmittel-Dispersionen werden die Reaktivleimungsmittel üblicherweise auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzpunkts erhitzt und in geschmolzener Form in Wasser unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert. Das flüssige Alkenylbernsteinsäureanhydrid kann bereits bei Raumtemperatur emulgiert werden. Hierfür benutzt man z.B. Homogenisatoren. Um die dispergierten Leimungsmittel in der wässrigen Phase zu stabilisieren, verwendet man mindestens ein anionisches Dispergiermittel aus der Gruppe der Kondensationsprodukte aus

30

35

(a) Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd

(b) Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd,

40 (c) Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie

(d) Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff.

Die anionischen Dispergiermittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären

5 Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-,

10 Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kon-

15 densaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen

20 Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 mol Harnstoff pro mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

25 Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisieren der Kondensationsprodukte mit Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält. Der pH-Wert der Salze liegt beispielsweise in dem Bereich von 7 bis 10.

Weiterhin kommen als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonsäure und deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht.

35 Als anionische Dispergiermittel eignen sich außerdem amphiphile Copolymerisate aus

- (i) hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und
- 40 (ii) hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen.

### Geeignete hydrophobe monoethylenisch ungesättigte Monomere

- (a) sind beispielsweise Olefine mit 2 bis 150 C-Atomen, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Ethylstyrol, 4-Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ester aus monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren und einwertigen Alkoholen, Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkylaminen, Vinylester von gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 24 C-Atomen, Diester der Maleinsäure oder Fumarsäure mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkoholen, Vinylether von Alkoholen mit 3 bis 24 C-Atomen oder Mischungen der genannten Verbindungen.

- Die amphiphilen Copolymerisate enthalten als hydrophile Monomere (b) z.B. C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Salze der genannten Monomeren oder deren Mischungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe einpolymerisiert.

- Besonders bevorzugt sind wässrige Leimungsmittel-Dispersionen, die als anionisches Dispergiermittel amphiphile Copolymerisate aus

- (a)  $\alpha$ -Olefinen mit 4 bis 12 C-Atomen, Styrol oder deren Mischungen als hydrophobe Monomere und
- (b) Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Halbester aus Maleinsäure und Alkoholen mit 1 bis 25 C-Atomen oder Alkoxylierungsprodukten solcher Alkohole, Halbamide der Maleinsäure, Salze der genannten Monomeren oder Mischungen dieser Verbindungen als hydrophile Monomere mit einer anionischen Gruppe
- einpolymerisiert enthalten und eine Molmasse Mw von 1 500 bis 100 000 haben.

- Bevorzugt werden als anionische Dispergiermittel Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Olefinen, besonders bevorzugt C<sub>8</sub>-Olefine wie Octen-1 und Diisobuten. Ganz besonders bevorzugt ist Diisobuten. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. im Bereich 0,9 : 1 bis 3 : 1, bevorzugt von 0,95 : 1 bis 1,5 : 1. Diese Copolymerisate werden bevorzugt in hydrolysierte Form als wässrige Lösungen oder Dispersionen eingesetzt, wobei die Anhydridgruppe geöffnet vorliegt und die Carboxylgruppen vorzugsweise zum Teil oder ganz neutralisiert sind.
- Zur Neutralisation werden folgende Basen eingesetzt: Alkalimetallbasen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Erdalkalisalze wie Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid, Ammoniak, primäre, sekundäre

oder tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethanolamin, Ethanolamin, Morpholin etc..

5        Sofern die amphiphilen Copolymerisate in Form der freien Säure nicht ausreichend wasserlöslich sind, werden sie in Form von wasserlöslichen Salzen eingesetzt, z.B. verwendet man die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze. Die Molmasse  $M_w$  der amphiphilen Copolymerisate beträgt beispielsweise 800 bis 250 000, meistens 1 000 bis 100 000 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 000 bis 20 000, insbesondere von 1 500 bis 10 000. Die Säurezahlen der amphiphilen Copolymerisate betragen beispielsweise 50 bis 500, vorzugsweise 150 bis 300 mg KOH/g Polymer.

15        Die amphiphilen Copolymeren werden z.B. in Mengen von 0,05 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, als anionisches Dispergiermittel zur Herstellung der Leimungsmittel-Dispersionen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man die amphiphilen Copolymerisate in Mengen von 0,1 bis 2, insbesondere 0,6 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu dispergierende Leimungsmittel.

20        Der Gehalt an anionischen Dispergiermitteln in der wässrigen Dispersion beträgt beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%.

25        Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen können weitere Komponenten enthalten, wie beispielsweise nicht Cellulose-reaktive hydrophobe Substanzen, die zur Verbesserung der Stabilität beitragen und zum Beispiel in EP-A-437 764 und EP-A-658 228 beschrieben sind. Als nicht Cellulose-reaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuren, -amide und -ester sowie Wachse in Betracht. Beispiele dafür ohne Anspruch auf Vollständigkeit sind Stearinsäurebehenylester, Myristinsäurestearylester, Stearinsäureisododecylester, Kohlensäuredioleylester, Kohlensäureoleylstearylester, Oleyl-N,N-distearylurethan, Paraffin, Di-Ölsäureglycerinester, Tris-Ölsäureglycerinester und Tris-Stearinsäureglycerinester.

35        Weiterhin können zusätzlich in den erfindungsgemäßen Dispersionen feinteilige, wässrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, enthalten sein. Solche Polymerdispersionen sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der EP-B-0 257 412, der EP-B-0 276 770, der EP-B-0 058 313 und der EP-B-0 150 003 bekannt. Solche als Papierleimungsmittel wirkenden Polymerdispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Mischung aus

40        (a)    Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

(b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren und gegebenenfalls

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

5

in wässriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats wie in der WO-A-96/31650 und der darin zitierten Literatur beschrieben polymerisiert.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder Mischungen aus Styrol und Acrylnitril oder aus Styrol und Methacrylnitril in Betracht. Als Monomere der Gruppe (b) verwendet man Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Carbonsäuren. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Butadien, Isopren, C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylimidazolin und kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid oder Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den Komponenten (a) bis (c). Die Monomeren der Komponenten (a) und (b) können dabei in einem beliebigen Verhältnis copolymerisiert werden, z.B. im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1.

Die Monomeren der Gruppe (c) werden im Bedarfsfalls zur Modifizierung der Eigenschaften der Copolymerisate verwendet.

Details zur Herstellung dieser zusätzlichen Polymerdispersionen finden sich in der WO-A-96/31650 und der dort zitierten Literatur.

30

Falls diese Polymerdispersionen in den erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln eingesetzt werden, sind solche bevorzugt, die kationische Polymere wie Dimethylaminopropylmethacrylamid und/oder Dimethylaminoethylacrylat in Kombination mit Styrol, Acrylnitril, Butadien und/oder Acrylsäureester enthalten.

35

Bei Einsatz solcher Polymerdispersionen beträgt deren Gehalt in der Regel 25 bis 300 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 250 Gew.-% und besonders bevorzugt 75 bis 200 Gew.-% bezogen auf das Reaktivleimungsmittel.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln.

40

- Dabei kann man beispielsweise eine wässrige Lösung eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren, mindestens ein anionisches Dispergiermittel und optional weiteren Komponenten wie nicht Cellulose-reaktive hydrophobe Substanzen und die genannten Polymerdispersionen vorlegen und darin bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis 90 °C das Reaktivleimungsmittel dispergieren. Das Leimungsmittel wird dabei vorzugsweise in Form einer Schmelze zugegeben und unter starkem Rühren bzw. Scheren dispergiert. In einer anderen Variante wird zunächst das Leimungsmittel mit dem anionischen Dispergiermittel in eine Emulsion überführt. Anschließend wird eine wässrige Lösung eines Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeres zugesetzt, und der Emulgierschritt wird wiederholt. Die Herstellung der Dispersionen wird in dem Fachmann bekannten Apparaten wie beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren, Kolloidmühlen und Ultraschall-Dispergatoren durchgeführt. Die entstehende Dispersion wird jeweils gekühlt. Auf diese Weise kann man beispielsweise wässrige Leimungsmittel-Dispersionen herstellen, die 0,1 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 35 Gew.-% eines Alkyldiketens oder 0,1 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-% eines Alkenylbernsteinsäureanhydrids als Leimungsmittel dispergiert enthalten.
- Solche hochkonzentrierten Leimungsmittel-Dispersionen haben eine relativ geringe Viskosität, z.B. in dem Bereich von 20 bis 1 000 mPas (gemessen mit einem Brookfield Viskosimeter und einer Temperatur von 20°C). Bei der Herstellung der wässrigen Dispersionen beträgt der pH-Wert beispielsweise 2 bis 8 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 3 bis 4. Man erhält in der Regel wässrige Leimungsmittel-Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße der Leimungsmittel in dem Bereich von 100 bis 3 000 nm, vorzugsweise 250 bis 2 000 nm. Die mittleren Teilchengrößen können jedoch je nach Wahl des Schutzkolloids und des anionischen Dispergiermittels auch kleiner 100 nm sein, beispielsweise zwischen 50 und 100 nm, oder aber größer als 3 000 nm, beispielsweise bis zu 4 µm.
- Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton eingesetzt. Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton erfolgt üblicherweise durch Entwässern einer Aufschlämmung von Cellulosefasern. Als Cellulosefasern kommen sämtliche dafür gängigen Typen in Betracht, z.B. Cellulosefasern aus Holzstoff und allen aus Einjahrespflanzen gewonnenen Fasern in Betracht. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemothermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP) sowie Altpapier. Außerdem eignen sich Zellstoffe, die in gebleichter oder ungebleichter Form verwendet werden können. Beispiele hierfür sind Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoff. Vorzugsweise verwendet man ungebleichte Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Die genannten Faserstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden.

Der pH-Wert der Cellulosefaseraufschlämmung beträgt beispielsweise 4 bis 8, vorzugsweise 6 bis 8. Die Entwässerung des Papierstoffs kann diskontinuierlich oder kontinuierlich auf einer Papiermaschine vorgenommen werden.

5

Nach dem Entwässern des Papierstoffs und Trocknen des Papierprodukts erhält man in der Masse geleimte Papierprodukte wie Papier, Pappe oder Karton mit einem Flächengewicht von z.B. 20 bis 400 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 40 bis 220 g/m<sup>2</sup>.

- 10 Das Entwässern des Papierstoffs erfolgt vorzugsweise zusätzlich in Gegenwart eines Retentionsmittels. Neben anionischen Retentionsmitteln oder nichtionischen Retentionsmitteln wie Polyacrylamiden werden bevorzugt kationische Polymere als Retentions- und als Entwässerungshilfsmittel eingesetzt. Dadurch wird eine signifikante Verbesserung der Runnability der Papiermaschinen erreicht.

15

- Als kationische Retentionsmittel kann man sämtliche dafür im Handel erhältlichen Produkte verwenden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um kationische Polyacrylamide, Polydiallyldimethylammoniumchloride, hochmolekulare Polyvinylamine, hochmolekulare Polyvinylamine mit K-Werten von mehr als 150, Polyethylenimine, Polyamine mit einer Molmasse von mehr als 50 000, modifizierte Polyamine, die mit Ethylenimin gepfropft und gegebenenfalls vernetzt sind, Polyetheramide, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyrine, Poly(dialkylaminoalkylvinylether), Poly(dialkylaminoalkyl(meth)acrylate) in protonierter oder in quaternierter Form sowie um Polyamidoamine aus einer Dicarbonsäure wie Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriaminamin, die mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-B-24 34 816 vernetzt sind oder um Polyamidoamine, die mit Epichlorhydrin zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgesetzt sind sowie um Copolymerisate von Acrylamid oder Methacrylamid und Dialkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat in Form des Salzes mit Salzsäure oder in mit Methylchlorid quaternierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind sogenannte Micropartikelsysteme aus kationischen Polymeren wie kationischer Stärke und feinteiliger Kieselsäure oder aus kationischen Polymeren wie kationischem Polyacrylamid und Bentonit.

35

- Die kationischen Polymerisate, die als Retentionsmittel eingesetzt werden, haben beispielsweise K-Werte nach Fikentscher von mehr als 150 (bestimmt in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%, einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7). Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf trockene Cellulosefasern, eingesetzt.

40

Falls nötig, können weitere Hilfsmittel wie sie dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind, dem Papierstoff vor der Blattbildung zugesetzt werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Fixiermittel, Verfestiger und Entschäumer.

- 5 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von den oben beschriebenen erfindungsmäßen wässrigen Dispersionen als Masseleimungsmittel zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

- 10 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

- Falls sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt, bedeuten die Prozentangaben in den Beispielen Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, 58-64 und 71-74 (1932) in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25 °C und einem pH-Wert von 7 bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% bestimmt. Die Molmassen  $M_w$  der Polymeren wurden durch Lichtstreuung gemessen. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Polymerdispersionen wurde sowohl durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter-Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module als auch durch Elektronen-
- 15 20 Mikroskopie bestimmt. Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 22 °C bestimmt.

#### Beispiele

- 25 Tintenschwimmdauer

Die Tintenschwimmdauer (gemessen in Minuten) ist diejenige Zeit, die eine Prüftinte nach DIN 53 126 bis zum 50 %igen Durchschlag durch ein Testblatt benötigt.

- 30 Cobb-Wert

Die Bestimmung erfolgte nach DIN 53 132 durch Lagerung der Papierblätter für einen Zeitraum von 60 Sekunden in Wasser. Die Wasseraufnahme wird in g/m<sup>2</sup> angegeben.

- 35 Kantenpenetration

- Das Papierblatt wird von beiden Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Dann werden daraus Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Diese Teststreifen werden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C bzw. in ein 3 %iges Milchsäure-Bad bei 25 °C getaucht. Die Kantenpenetration wird durch Differenzwägung der trockenen Teststreifen und der in das Bad getauchten Teststreifen ermittelt.
- 40

## Polyvinylamin 1

Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 90 mit einem Hydrolysegrad von 95 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 5 95 mol-% Vinylamin-Einheiten und 5 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

## Polyvinylamin 2

Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 75 mit einem Hydrolysegrad von 65 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 10 65 mol-% Vinylamin-Einheiten und 35 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

## Polyvinylamin 3

Kationisches Polymer, das durch Hydrolyse von Poly-N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 110 mit einem Hydrolysegrad von 95 mol-% erhalten wurde (Polymerisat, das 15 95 mol-% Vinylamin-Einheiten und 5 mol-% Vinylformamid-Einheiten enthält).

## Dispersion 1

20 76 g einer wässrigen 8 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 1, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,7, wurden auf eine Temperatur von 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 3 g eines 5 Gew.-%igen Natriumsalzes des Kondensationsproduktes aus Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 0,8 und einer Molmas-  
25 se Mw von 7 000 als anionisches Dispergiemittel eingerührt. Anschließend wurden ebenfalls mit einem Schnellrührer 12 g Stearyldiketen zugegeben. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 170 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 120 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,6 µm.

30

## Dispersion 2

89 g einer wässrigen 3 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 2, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,4, wurden auf 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 1,78 g  
35 eines 5 Gew.-%igen Ligninsulfonat-Natriumsalzes als anionisches Dispergiemittel eingerührt. Anschließend wurden mit einem Schnellrührer 7 g Stearyldiketen zugesetzt. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 190 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 20 mPas und eine mittlere Teilchengröße von  
40 0,98 µm.

## Dispersion 3

68 g einer wässrigen 8 Gew.-%igen Lösung des Polyvinylamins 3, eingestellt auf einen pH-Wert von 3,6, wurden auf eine Temperatur von 75 °C erwärmt. Mit einem Schnellrührer wurden 2 g eines 5 Gew.-%igen Ligninsulfonat-Natriumsalzes als anionisches Dispergiemittel eingerührt. Anschließend wurden ebenfalls mit einem Schnellrührer 15 g Stearyldiketen zugegeben. Die entstandene Emulsion wurde mittels eines Hochdruckhomogenisators bei 170 bar und 75 °C homogenisiert und anschließend rasch mit Eis abgekühlt. Die Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 120 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,6 µm.

## Dispersion 4

20 g der Dispersion 1 wurden mittels eines Intensivührers mit 12 g einer 30 Gew.-%igen Polymerdispersion, hergestellt aus den Monomeren Styrol, Butylacrylat und eines kationischen Acrylamids (Basoplast® 270D), mit einer mittleren Teilchengröße von 45 nm, vermischt. Die resultierende Dispersion hatte bei 22 °C eine Viskosität von 700 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 1,7 µm.

Vergleichsdispersion 1  
Beispiel 1 aus WO 6/26318

Vergleichsdispersion 2  
Leimungsmittel 2 aus WO 98/41565

Anwendungstechnische Beispiele

## Beispiel 1

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymín® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 80 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Unmittelbar nach dem Trocknen wurde der Cobb-Wert der Blätter bestimmt. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25 °C und

einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

5

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Cobb 60 in g/m <sup>2</sup> sofort	Cobb 60 in g/m <sup>2</sup> nach 24 h	Tinten- schwimm- dauer nach 24 h in min
1	Vergleichsdispersion 1	0,9	48	25	45
2	Vergleichsdispersion 2	0,9	45	25	46
3	Dispersion 1	0,9	32	24	50
4	Dispersion 2	0,9	34	23	55
5	Dispersion 3	0,9	37	24	55
6	Dispersion 4	0,9	30	22	60

Test Nr. 1 und 2 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 3 bis 6 sind Beispiele gemäß Erfindung.

## 10 Beispiel 2

Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus 100 % Altpapier gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefasergemisch, die in der Tabelle 2 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 0,6 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Polymín® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 100 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Die Blätter wurden dann 24 Stunden bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % gelagert. Die Messungen wurden anschließend wiederholt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Cobb 60 in g/m <sup>2</sup> nach 24 h	Tinten- schwimmdauer nach 24 h in min
7	Vergleichsdispersion 1	1,3	42	33
8	Vergleichsdispersion 2	1,3	39	37
9	Dispersion 1	1,3	29	55
10	Dispersion 2	1,3	30	52
11	Dispersion 3	1,3	26	60
12	Dispersion 4	1,3	30	53

Test Nr. 7 und 8 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 9 bis 12 sind Beispiele gemäß Er-  
 5 findung.

### Beispiel 3

10 Zu einem Papierstoff mit einer Stoffdichte von 8 g/l aus einer vollständig gebleichten Mischung von 70 % Kiefern- und 30 % Birkensulfatzellstoff mit einem Mahlgrad von 35 ° (Schopper-Riegler) gab man, jeweils bezogen auf trockenes Cellulosefaserge-  
 15 misch, die in der Tabelle 3 angegebenen Mengen an Dispersionen 1 bis 4 sowie Vergleichsdispersionen 1 und 2, 20 Gew.-% Calciumcarbonat, 0,75 Gew.-% einer kationischen Maisstärke und 0,04 Gew.-% eines kationischen Polyacrylamids (Poly-  
 20 min® KE2020) als Retentionsmittel. Der pH-Wert der Mischungen wurde auf 7 eingestellt. Die Mischungen wurden anschließend auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner zu einem Blatt mit einem Flächengewicht von 150 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Das Blatt wurde dann auf einem mit Dampf beheizten Trockenzylinder bei einer Temperatur von 90 °C auf einen Wassergehalt von 7 % getrocknet. Anschließend wurden die Blätter von beiden  
 25 Seiten mit einem Klebeband streifenfrei beschichtet. Aus den Blättern wurden Streifen mit den Maßen 25 x 75 mm geschnitten. Die Teststreifen wurden in ein 30 %iges Wasserstoffperoxid-Bad bei 70 °C bzw. in ein 3 %iges Milchsäurebad bei 25 °C getaucht. Die Kantenpenetration wurde durch Differenzwägung ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Test Nr.	Dispersion	[Gew.-%] Stearyl- diketen, bez. auf trockenen Papier- stoff	Kantenpe- netration Peroxid in kg/m <sup>2</sup>	Kantenpe- netration Milchsäure in kg/m <sup>2</sup>
13	Vergleichsdispersion 1	2,0	2,45	0,76
14	Vergleichsdispersion 2	2,0	1,98	0,76
15	Dispersion 1	2,0	1,23	0,54
16	Dispersion 2	2,0	1,42	0,44
17	Dispersion 3	2,0	1,34	0,51
18	Dispersion 4	2,0	1,51	0,49

Test Nr. 13 und 14 sind Vergleichsbeispiele, die Tests 15 bis 18 sind Beispiele gemäß  
5 Erfindung.

## Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, die als Schutzkolloid kationische Vinylamineinheiten enthaltende Polymere enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid weniger als 0,0001 Gew.-%, bezogen auf das Schutzkolloid, an Diketenen enthält.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzkolloid im Wesentlichen frei von Diketenen ist.
3. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Dispersion, an kationischer Stärke enthalten.
4. Wässrige Dispersionen nach Ansprüchen 3, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen im Wesentlichen frei von kationischer Stärke sind.
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren um zu 1 bis 100 mol-% hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate von N-Vinylformamid handelt.
6. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Polymere ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 1 000 bis 2 Millionen aufweisen.
7. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Schutzkolloid 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Reaktivleimungsmittel, beträgt.
8. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel  $C_{12}$ - bis  $C_{22}$ -Alkylketendimere,  $C_5$ - bis  $C_{22}$ -Alkyl- oder  $C_5$ - bis  $C_{22}$ -Alkenylbernsteinsäureanhydride und/oder  $C_{12}$ - bis  $C_{36}$ -Alkylisocyanate einsetzt.
9. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Reaktivleimungsmitteln 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer wässrigen Mischung die Reaktivleimungsmittel und die kationischen Vinylamineinheiten enthaltenden Po-

lymere in Gegenwart eines anionischen Dispersionierungsmittels bei Temperaturen von 20 bis 100 °C unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert.

- 5 11. Verfahren zur Masseleimung von Papier, Pappe und Karton durch Zugabe von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zu einer wässrigen Aufschlämmung von Cellulosefasern und Entwässern des Papierstoffs.
- 10 12. Verwendung der wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe, Karton und Flüssigkeitskarton.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002051

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H17/17 D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102 37 912 A1 (BASF AG) 26 February 2004 (2004-02-26) cited in the application abstract	1,10-12
X	DE 102 37 911 A1 (BASF AG) 26 February 2004 (2004-02-26) cited in the application claims 1,2,8,10	1,10-12
X	WO 96/26318 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ETTL, ROLAND; LORENCAK, PRIMOZ; SCHERR, GUENT) 29 August 1996 (1996-08-29) cited in the application claim 1	1,10-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2005

Date of mailing of the international search report

17/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Naeslund, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/002051

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10237912	A1	26-02-2004	AU	2003251464 A1		29-03-2004
			WO	2004022848 A1		18-03-2004
DE 10237911	A1	26-02-2004	AU	2003254581 A1		29-03-2004
			CA	2495372 A1		18-03-2004
			WO	2004022847 A1		18-03-2004
			EP	1530659 A1		18-05-2005
WO 9626318	A	29-08-1996	DE	19505751 A1		22-08-1996
			AT	169973 T		15-09-1998
			CA	2213314 A1		29-08-1996
			DE	59600457 D1		24-09-1998
			DK	811091 T3		14-12-1998
			WO	9626318 A1		29-08-1996
			EP	0811091 A1		10-12-1997
			ES	2119568 T3		01-10-1998
			FI	973393 A		19-08-1997
			JP	11500192 T		06-01-1999
			US	5942588 A		24-08-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002051

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 D21H17/17 D21H21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 37 912 A1 (BASF AG) 26. Februar 2004 (2004-02-26) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,10-12
X	DE 102 37 911 A1 (BASF AG) 26. Februar 2004 (2004-02-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,2,8,10	1,10-12
X	WO 96/26318 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; ETTL, ROLAND; LORENCAK, PRIMOZ; SCHERR, GUENT) 29. August 1996 (1996-08-29) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1,10-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Naeslund, P

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/002051

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10237912 A1	26-02-2004	AU 2003251464 A1	29-03-2004
		WO 2004022848 A1	18-03-2004
DE 10237911 A1	26-02-2004	AU 2003254581 A1	29-03-2004
		CA 2495372 A1	18-03-2004
		WO 2004022847 A1	18-03-2004
		EP 1530659 A1	18-05-2005
WO 9626318 A	29-08-1996	DE 19505751 A1	22-08-1996
		AT 169973 T	15-09-1998
		CA 2213314 A1	29-08-1996
		DE 59600457 D1	24-09-1998
		DK 811091 T3	14-12-1998
		WO 9626318 A1	29-08-1996
		EP 0811091 A1	10-12-1997
		ES 2119568 T3	01-10-1998
		FI 973393 A	19-08-1997
		JP 11500192 T	06-01-1999
		US 5942588 A	24-08-1999